



AUSLEGESCHRIFT 1 061 767

C 14967 IVb/12 o

ANMELDETAG: 7. JUNI 1957

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 23. JULI 1959

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren Doppelbindungen und solche enthaltenden Gemischen, ohne daß sich dabei die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ändert. 5

Aldehyde und Ketone werden nach bekannten Verfahren aus Olefinen in einem Zweistufenprozeß hergestellt. Im allgemeinen wird dabei der Kohlenwasserstoff zum Alkohol hydratisiert, der dann in einem weiteren Verfahren zum Aldehyd bzw. Keton dehydriert oder oxydiert wird. Für die Hydratisierung werden im wesentlichen zwei Verfahren angewandt, ein Flüssig-Phase-Verfahren mit Alkylschwefelsäure als Zwischenprodukt und ein Gas-Phase-Verfahren mit Phosphorsäure- oder Wolframoxydkatalysatoren. Die Dehydrierung oder Oxydation wird in der Gasphase bei höheren Temperaturen an Metallkontakten durchgeführt. 15

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Ketonen aus Olefinen bekanntgeworden, das durch Kombination von Hydratisierungs- und Dehydrierungskatalysatoren eine einstufige Arbeitsweise in der Gasphase bei Temperaturen von 200 bis 400° C und höherem Druck erreicht. Dieses Verfahren ist jedoch genau wie die Zweistufenprozesse auf die niedrigsten Glieder in der Reihe der Olefine beschränkt, weil empfindlichere, thermisch nicht so stabile Verbindungen bei derart robusten Bedingungen in unerwünschter Weise verändert werden. 25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen oder solche enthaltende Gemische unter Erhaltung der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül mit hoher Ausbeute in Aldehyde bzw. Ketone überführen lassen, wenn man sie mit wasserhaltigen Lösungen von Verbindungen der Pt-Metalle zur Reaktion bringt. 35

Es ist zwar bekannt, daß wäßrige Lösungen von Palladiumchlorid durch Äthylen unter Abscheidung von metallischem Palladium reduziert werden und daß dabei Acetaldehyd gebildet wird. Diese Reduktionsreaktion hat seither vielfache analytische Anwendung gefunden, doch blieb die Bildung von Aldehyd unbeachtet. 40

Des weiteren gehört zum Stande der Technik, daß Kaliumchloroplatinat mit Äthylen (Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny [Annales de l'Institut du Platine], UdSSR, 14, S. 96, 101 [1937]) unter Bildung eines Olefinkomplexes reagiert, der mit Wasser bei Siedetemperatur unter Bildung von Acetaldehyd, Salzsäure und metallischem Platin zerfällt. Von Propylen und Isobutylen ist bekannt, daß sie Palladiumchloridlösung schnell reduzieren, ohne daß dabei CO₂ gebildet wird. 50

Verfahren zur Herstellung
von Aldehyden und Ketonen

Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie

G. m. b. H.,

München 25, Zielstattstr. 20

Dr. Jürgen Smidt, München-Solln,

Dr. Walter Hafner, München,

Dr. Reinhard Jira, München-Pasing,

und Dr. Josef Sedlmeier, München,

sind als Erfinder genannt worden

2

Die erfindungsgemäße Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen kann unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden. Die gasförmige, flüssige oder feste Ausgangsverbindung wird mit der wasserhaltigen Lösung der Platinmetallverbindungen zusammengebracht. In den meisten Fällen tritt eine Umsetzung bereits bei Raumtemperatur ein. Zweckmäßig wird man aber bei Temperaturen bis zum Siedepunkt der Reaktionsmischung arbeiten. Bei entsprechendem Druck können auch höhere Temperaturen angewendet werden. Dies richtet sich jedoch nach der Stabilität der betreffenden Verbindungen. Die erforderliche Reaktionszeit beträgt je nach der Art der Ausgangsverbindung und der angewandten Platinmetallverbindungen wenige Minuten bis einige Stunden. 30

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn man bei geringer H-Ionen-Konzentration arbeitet. Doch beeinträchtigen auch größere Mengen Säure die Reaktion in den meisten Fällen nicht.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann es zweckmäßig sein, die Löslichkeit der Ausgangsverbindung in der wäßrigen Lösung durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels (z. B. Essigsäure, Dioxan, Tetrahydrofuran usw.) zu erhöhen.

Weiter können der Reaktion alle bekannten Maßnahmen förderlich sein, durch welche die Reaktionsteilnehmer innig vermischt werden. Solche Maß-

nahmen sind z. B. Rühren, Schütteln, Berieseln, Anwenden von Schwingungen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann in bekannter Weise durch Destillation, Extraktion, Filtration oder Separierung erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist ferner die durch hohe Selektivität dieser Methode gegebene Möglichkeit, technisch anfallende Gemische, die Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen enthalten, ohne vorherige Trennung auf Carbonylverbindungen zu verarbeiten.

Beispiel 1

21,4 g metallisches Palladium werden in Königswasser gelöst und zweimal mit je 20 ml konz. Salzsäure zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand wird so viel 1 n-Salzsäure unter Erwärmen gegeben, bis vollkommene Lösung eintritt. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser auf 2 l aufgefüllt und durch Zusatz von wenig konz. Salzsäure so eingestellt, daß 10 ml dieser Lösung durch etwa 36 ml n/10-NaOH neutralisiert werden. Die gesamte Lösung wird in eine Hydrierungsapparatur bei 20° C mit Propylen unter einem Druck von 5 atü geschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Minuten haben sich 11 g Aceton gebildet, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Palladium als feinverteiltes Metall ausfällt. Es wurden 8,5 g Propylen verbraucht, was einer Ausbeute von 95 % entspricht.

Beispiel 2

21,4 g Palladiummohr werden in einem Gemisch von 100 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure gelöst und eingedampft, bis der größte Teil der Schwefelsäure entfernt worden ist. Anschließend wird der Rückstand in 2 l Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird so viel 2 n-Schwefelsäure gegeben, bis 10 ml der Lösung durch etwa 40 ml n/10-NAOH neutralisiert werden.

Die gesamte Lösung wird in einer Hydrierungsapparatur bei 50° C mit Äthylen unter normalem Druck zur Reaktion gebracht. Aus 5,2 l Äthylengas werden 8,4 g Acetaldehyd erhalten, was einer Ausbeute von 96 % entspricht.

Beispiel 3

Ein mit Silber ausgekleideter Schüttelautoklav von 1 l Inhalt wird mit 500 ml einer Palladiumsulfatlösung beschickt, deren Herstellung im Beispiel 2 beschrieben wurde. Nach dem Verschließen des Autoklavs wird Äthylen mit 150 atü daraufgedrückt. Die Reaktion wird unter Schütteln bei Zimmertemperatur durchgeführt und ist in wenigen Sekunden beendet.

Die Ausbeute beträgt 2,0 g Acetaldehyd, was 92 % der Theorie entspricht.

Beispiel 4

1 l der Palladiumchloridlösung, deren Herstellung im Beispiel 1 beschrieben wurde, wird in einer Hydrierungsapparatur bei 20° C und unter Normaldruck mit Butadien zur Reaktion gebracht. Nach 20 Minuten wird auf 50° C erwärmt und schließlich mit Wasserdampf destilliert. Es werden 4,9 g Crotonaldehyd erhalten. Die Ausbeute beträgt 70 %, bezogen auf verbrauchtes Butadien.

Beispiel 5

1 l der im Beispiel 1 verwendeten Palladiumchloridlösung wird mit 10,4 g Styrol zusammen unter kräftigem Rühren auf 50° C erwärmt. Nach etwa 2 Stunden

ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Äthylalkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate enthalten 8,4 g Acetophenon, das sind 70 % der Theorie.

Beispiel 6

8,2 g Cyclohexen werden mit 1 l der im Beispiel 1 beschriebenen Palladiumchloridlösung unter Vibrieren mit einer Frequenz von 50 Hertz bei 50° C zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stunde Reaktionszeit entstehen 8,7 g Cyclohexanon. Dies entspricht einer Ausbeute von 89 % der Theorie.

Beispiel 7

18,5 g Rhodiumoxydhydrat mit einem Metallgehalt von 56 % werden in 250 ml 1 n-HCl gelöst und die Lösung auf 500 ml aufgefüllt. Diese wird nun gemäß den Bedingungen von Beispiel 1 mit Äthylen zur Reaktion gebracht. Nach 20 Minuten haben sich 6,1 g Acetaldehyd gebildet, was einer Ausbeute von 70 % der Theorie entspricht.

Beispiel 8

Ein 6 l Zweihals-Glaskolben, der mit einem emaillierten Metallrührer versehen ist, wird mit 2 l der nach Beispiel 1 hergestellten Palladiumchloridlösung beschickt. Aus einem Gasometer wird ein Gemisch von 1-Buten, 2-Buten entnommen. Es wird bei 20° C mit 2000 U/min gearbeitet. Nach 2 Minuten ist die theoretische Menge Butylen verbraucht. Es entstehen ausschließlich 13,5 g Methyläthylketon, was einer Ausbeute von 94 % entspricht.

Beispiel 9

Eine Lösung von 10,7 g Palladium in Königswasser wird mit 10 ml konz. Phosphorsäure versetzt und vollständig zur Trockne eingedampft. Dabei entsteht eine Verbindung, die der Zusammensetzung $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$ nahekommt. Diese wird nun in 500 ml Wasser, dem 50 ml konz. Phosphorsäure zugesetzt werden, gelöst. Diese Lösung wird mit einem Gemisch von 90 % Propylen und 10 % Propan in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise bei Normaldruck zur Reaktion gebracht. Nach 5 bis 7 Minuten ist die Gasaufnahme praktisch beendet. Es werden dabei 5,3 g Aceton erhalten, das sind 92 % der dem Gasverbrauch äquivalenten Menge.

Beispiel 10

50 g Palladium werden in Königswasser gelöst und zweimal mit je 10 ml konz. Salzsäure zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 2 l Wasser unter Zusatz von 35 ml konz. Salzsäure und 15 ml konz. Schwefelsäure gelöst und durch Abdestillieren von Wasser auf ein Volumen von 1 l gebracht. Die Lösung wird in einen mit Raschigringen versehenen Turm gefüllt und in den Turm ein Gemisch, bestehend aus 90 Volumteilen Äthylen und 10 Volumteilen Stickstoff, im Kreis geblasen. Die Reaktionstemperatur beträgt 95° C. Der gebildete Acetaldehyd wird aus dem Kreisgas durch Auswaschen mit kaltem Wasser gewonnen. In einer halben Stunde werden 13 g Acetaldehyd erhalten, das sind 97 % der Theorie, bezogen auf verbrauchtes Äthylen.

Beispiel 11

Ein Gasgemisch, bestehend aus 50 Volumteilen Äthylen und 50 Volumteilen Propylen, wird mit der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung unter gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Es werden 5,3 g

Aceton und 4,5 g Acetaldehyd gebildet, entsprechend einer durchschnittlichen Ausbeute von 95%, bezogen auf die Menge der verbrauchten Ausgangsgase.

Beispiel 12

Zu der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung werden zusätzlich 200 ml Eisessig zugegeben. Anschließend wird, wie im selben Beispiel beschrieben, in einer Hydrierungsapparatur bei 20° C mit Propylen unter einem Druck von 5 atü geschüttelt. Es werden ebenfalls 11 g Aceton gebildet, jedoch schon nach einer Reaktionszeit von etwas über 2 Minuten. Die Ausbeute ist entsprechend.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen und solche enthaltenden Gemischen unter Erhaltung der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit wasserhaltigen Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 250° C gearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck von Normaldruck bis 150 Atmosphären gearbeitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels gearbeitet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Rühren, Schütteln, Berieseln, Anwendung von Schwingungen durchgeführt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 664 879;

Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Teil B, S. 429;

Bailar: Chemistry of the Coordination Compounds (1956), S. 487 bis 508;

American Chem. Journ., 16 (1894), S. 265 und 267; Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny, 14, S. 96 und 101 (1937).